

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-026413

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
B01J 20/20  
B82B 3/00  
// C01B 3/00

(21)Application number : 2001-209228

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.2001

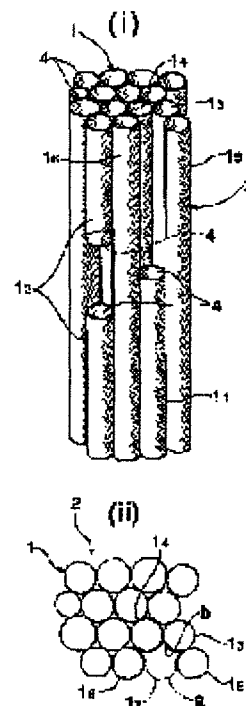
(72)Inventor : FURUTA TERUMI  
TOKUNE TOSHIO  
OHASHI TOSHIYUKI

## (54) METHOD FOR PREPARING CARBONACEOUS HYDROGEN STORAGE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a carbonaceous hydrogen storage material storing a large amount of hydrogen.

SOLUTION: In preparing the carbonaceous hydrogen storage material, an aggregate of bundles 2 consisting of a plurality of mono-layer carbon nanotubes 1 is subjected to electron irradiation with local structure destructivity. An inequality  $B > A$  is made to hold between a specific surface area A of the aggregate before the electron irradiation and its specific surface area B after the electron irradiation.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-26413  
(P2003-26413A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z 4 G 0 4 0
B 0 1 J 20/20		B 0 1 J 20/20	B 4 G 0 4 6
B 8 2 B 3/00		B 8 2 B 3/00	4 G 0 6 6
// C 0 1 B 3/00		C 0 1 B 3/00	B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-209228(P2001-209228)

(22) 出願日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社  
東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 古田 照実

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

(72) 発明者 徳根 敏生

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

(74) 代理人 100071870

弁理士 落合 健 (外1名)

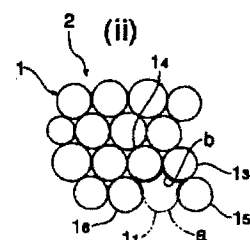
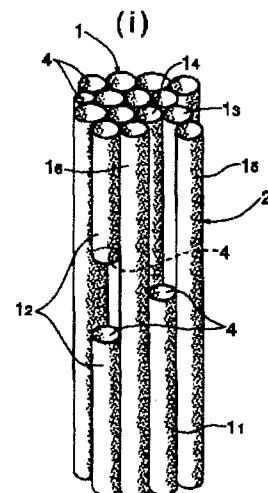
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボン系水素貯蔵材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水素貯蔵量の異なるカーボン系水素貯蔵材を得る。

【解決手段】 カーボン系水素貯蔵材を製造するに当り、複数の単層カーボンナノチューブ1よりなるバンドル2の集合体に局部構造破壊能を有する電子線を照射して、前記集合体の電子線照射前の比表面積Aと電子線照射後の比表面積Bとの間に  $B > A$  の関係を成立させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の単層カーボンナノチューブ（1）よりなるバンドル（2）の集合体（3）に局部構造破壊能を有する電子線を照射して、前記集合体（3）の電子線照射前の比表面積Aと電子線照射後の比表面積Bとの間に $B > A$ の関係を成立させることを特徴とするカーボン系水素貯蔵材の製造方法。

【請求項2】 前記電子線のエネルギー密度EDが $1 \text{ MJ/cm}^2 \leq ED \leq 1000 \text{ GJ/cm}^2$ である、請求項1記載のカーボン系水素貯蔵材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカーボン系水素貯蔵材の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、カーボン系水素貯蔵材としては、複数の単層カーボンナノチューブよりなるバンドルの集合体を用いたものが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来の水素貯蔵材は水素貯蔵量が少なく、この点改良が望まれていた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は特定の手段を採用することによって水素貯蔵量を増大させたカーボン系水素貯蔵材を得ることができる前記製造方法を提供することを目的とする。

【0005】前記目的を達成するため本発明によれば、複数の単層カーボンナノチューブよりなるバンドルの集合体に局部構造破壊能を有する電子線を照射して、前記集合体の電子線照射前の比表面積Aと電子線照射後の比表面積Bとの間に $B > A$ の関係を成立させるカーボン系水素貯蔵材の製造方法が提供される。

【0006】前記方法によれば、比表面積の増加に伴い水素貯蔵量の大きなカーボン系水素貯蔵材を得ることができる。

## 【0007】

【発明の実施の形態】図1は、複数の単層カーボンナノチューブ1よりなるバンドル2の一例を示す。カーボン系水素貯蔵材の製造に当っては、図2に示すようなバンドル2の集合体3に電子線を照射して、それらバンドル2の外周側に存する単層カーボンナノチューブ1に局部構造破壊を生じさせて、例えば図3(i)、(ii)に示すような欠陥単層カーボンナノチューブ1<sub>1</sub>、1<sub>2</sub>を有するバンドル2の集合体3を得るものである。この例では1つの欠陥単層カーボンナノチューブ1<sub>1</sub>がその一端から略半分を失っており、これにより、一列に並んだ内側の2つの単層カーボンナノチューブ1<sub>3</sub>、1<sub>4</sub>の外周面の一部および欠陥単層カーボンナノチューブ1<sub>1</sub>の両側に存する2つの単層カーボンナノチューブ1<sub>5</sub>、1<sub>6</sub>の外周

面の一部が露出する。そこで、図3(ii)に鎖線で示したように電子線の照射によって失われた部分の表面積をaとし、一方、太線で示したように新たに露出した部分の表面積をbとすると、 $b > a$ となっている。

【0008】他の1つの欠陥単層カーボンナノチューブ1<sub>2</sub>はその長さ方向中間部を所定の長さに亘って失っている。この場合にも新たに露出した部分の表面積が失われた部分の表面積よりも大となっている。

【0009】局部構造破壊の仕方によっては両表面積a、bの関係が $a > b$ となることも当然にあるが、前記集合体2の電子線による局部構造破壊において、その電子線のエネルギー密度EDを $1 \text{ MJ/cm}^2 \leq ED \leq 1000 \text{ GJ/cm}^2$ に設定すると、集合体2の電子線照射前の比表面積Aと電子線照射後の比表面積Bとの間に $B/A$ の関係を成立させることができる。

【0010】このような比表面積の増加に伴いバンドル2表面に吸着される水素量が増加するので、カーボン系水素貯蔵材の水素貯蔵量が増大する。また中間部が欠落した欠陥単層カーボンナノチューブ1<sub>2</sub>においては、開口部4の数が2つ増えたため、そのチューブ1<sub>2</sub>内へ水素が進入し易くなり、これによっても水素貯蔵量の増加が図られている。

【0011】〔製造例〕原料として、高純度に精製された、単層カーボンナノチューブよりなるバンドルの集合体を用意した。この集合体の比表面積Aを比表面積測定装置を用いてガス吸着法により測定したところ、 $A = 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0012】次いで、前記集合体を高真空電子線発生装置に配置し、その集合体に電子線を、 $12 \text{ kV}$ 、 $5 \text{ A/cm}^2$ 、 $10 \text{ min}$ の条件で照射してカーボン系水素貯蔵材を得た。このときの電子線のエネルギー密度EDは $ED = 360 \text{ MJ/cm}^2$ に設定された。

【0013】カーボン系水素貯蔵材について透過型電子顕微鏡を用いて観察を行ったところ、図4の結果を得た。図4において、濃い灰色の細線が単層カーボンナノチューブであり、それら単層カーボンナノチューブを束ねた部分がバンドルである。また矢印で示した複数箇所が電子線の照射によって失われた部分である。

【0014】そこで、前記と同様の方法でカーボン系水素貯蔵材の比表面積Bを測定したところ、 $B = 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、電子線照射によって比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 増加したことが判明した。

【0015】カーボン系水素貯蔵材を比表面積測定装置に配置し、導入ガス：水素；測定温度： $77 \text{ K}$ ；測定圧： $0.1 \text{ MPa}$ の条件で水素貯蔵テストを行った。また比較のため、前記原料についても同様のテストを行った。表1はテスト結果を示す。

## 【0016】

## 【表1】

3

	水素貯蔵量
カーボン系 水素貯蔵材	4.2 wt %
原 料	0.1 wt %

【0017】表1から明らかなように、カーボン系水素貯蔵材は原料に比べて、大きな比表面積を有し、水素貯蔵に有効な吸着サイトが多いことから水素貯蔵量が格段に多いことが判る。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、比較的簡単な手段を採\*

4

\*用することによって、水素貯蔵量の大きなカーボン系水素貯蔵材を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】バンドルの構造を説明するための斜視図である。

【図2】バンドルの集合体を示す斜視図である。

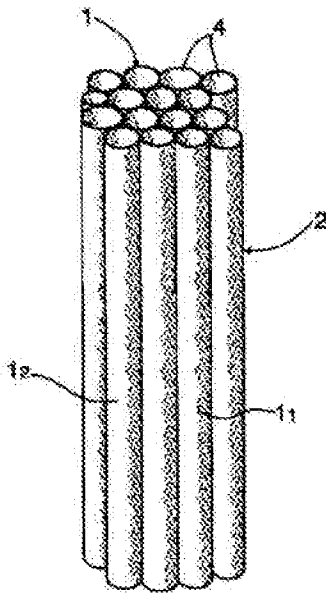
【図3】(i)カーボン系水素貯蔵材におけるバンドルの構造を説明するための斜視図、(ii)バンドルの表面積を説明するための平面図である。

【図4】カーボン系水素貯蔵材の顕微鏡組織図である。

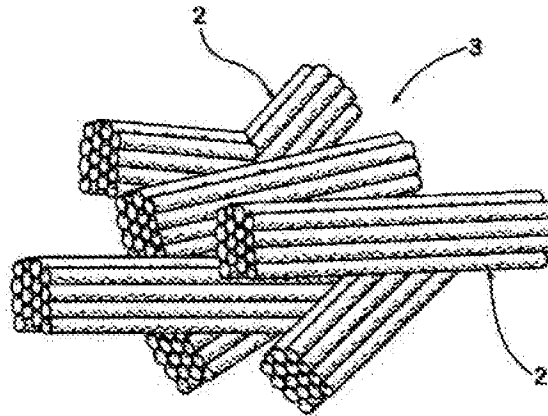
【符号の説明】

- 1……………単層カーボンナノチューブ
- 2……………バンドル
- 3……………集合体

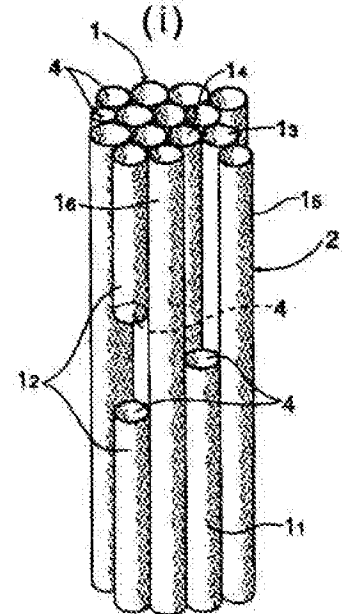
【図1】



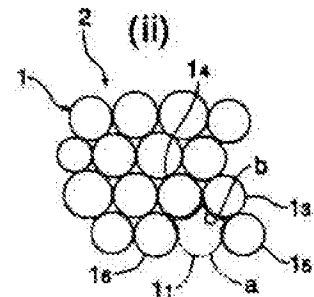
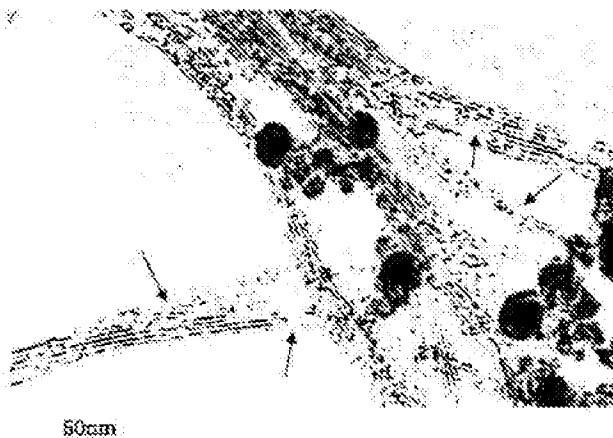
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 大橋 俊之  
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

Fターム(参考) 4G040 AA31 AA36 AA42  
4G046 CB03 CB08 CC10  
4G066 AA04B BA26 CA38 FA31